BEITRÄGE
zur Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffs

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

Vorgelegt von

OTTO SENN

aus Zofingen (Schweiz)

1927

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen

Von der Fakultät angenommen
am 17. Februar 1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer ausgeführt.

Für die hingebungsvolle Bereitwilligkeit, mit der mich Herr

Professor Dr. J. Meisenheimer

dabei unterstützt hat, bin ich ihm den allergrößten Dank schuldig.

Erster Teil.

Über die isomeren Acyl-Derivate des Indazols.

Theoretischer Teil.

In den letzten Jahren ist von J. Meisenheimer eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden, die das Ziel hatten, die Isomerieverhältnisse bei den Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs aufzuklären.

Einerseits wurde durch diese Untersuchungen das Gebiet der stereoisomeren Oxime auf ganz neue Weise beleuchtet. Es konnte einwandfrei bewiesen werden, daß die Beckmannsche Umlagerung, an Hand welcher bisher die Konfigurationsbestimmung von Ketoximen vorgenommen wurde, im umgekehrten Sinne verläuft, als das die bisherigen Autoren angenommen haben [1]).

Andererseits beschäftigte sich J. Meisenheimer auch mit den Verbindungen des dreiwertigen gesättigten Stickstoffs [2]). Nachdem die Hantzsch-Wernersche Theorie [3]) von der räumlichen Anordnung der Valenzen beim ungesättigten dreiwertigen Stickstoff zu so großen Erfolgen geführt hatte, wollten einige Forscher [4]) auch beim dreiwertigen gesättigten Stickstoff Isomerieerscheinungen beobachtet haben. J. Meisenheimers Bemühun-

[1]) **B 54,** 3206 (1921); **57,** 276, 282, 289 (1924); **A. 444,** 94 (1925); **A. 446,** 205 (1926); **B. 58,** 1491 (1925).

[2]) **A. 420,** 190 (1920); **J. pr. 102,** 45 (1921); **B. 56,** 1353 (1923); **58.** 2320, 2330, 2334 (1925).

[3]) **B. 23,** 11 (1890).

[4]) **M. Freund** u. **E. Keßler, J. pr. 98,** 233 (1922); **C. Harries, A. 417,** 111 (1918); **K. Heß, B. 52,** 964, 1622 (1919); **53,** 129, 139 (1920); **K. v. Auwers, B. 52,** 1330 (1919); **53.** 1179, 1211 (1920); **54,** 1738 (1921); **55,** 1112 (1922).

gen, weitere Belege für die Möglichkeit einer solchen Isomerie beizubringen, verliefen negativ. Es kamen daher Zweifel an der Richtigkeit der von andern Forschern stammenden Angaben auf. Die Nachprüfung ergab denn auch, daß es sich dabei teils um irrtümliche Auslegung der beobachteten Tatsachen, teils um experimentelle Versehen handelte, so daß einige dieser angeblichen Isomeriefälle eine verblüffend einfache Erklärung fanden.

Eine besondere Stelle unter den Veröffentlichungen über Stereoisomerie beim dreiwertigen Stickstoff nehmen die Arbeiten von K. v. Auwers über die Acylindazole ein. Experimentell wie theoretisch zeichnen sie sich durch große Klarheit aus.

K. v. Auwers konnte drei verschiedene am Stickstoff acetylierte Indazole erhalten:

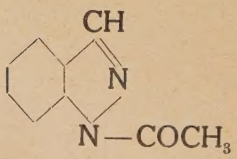
Das erste [5]), vom Schmelzpunkt 42° — 43°, wurde erhalten, wenn Indazol mit Essigsäureanhydrid erwärmt wurde.

Das zweite [5]) bildete sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Indazolsilber; es schmilzt bei 106°, ist sehr labil und geht leicht in das erste über.

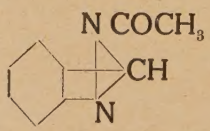
Das dritte [6]), vom Schmelzpunkt 169° — 171°, entstand beim Behandeln von o-Aminoacetophenonoxim mit Beckmannschem Gemisch.

Von diesen Isomeren sind eine große Zahl von Homologen und Substitutionsprodukten dargestellt und untersucht worden.

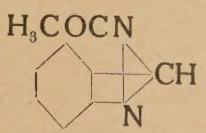
Für das Acetylderivat vom Schmelzpunkt 169° — 171° glaubte K. v. Auwers auf Grund der Entstehungsweise die Formel I annehmen zu müssen. Für die beiden Isomeren blieb dann nach



I



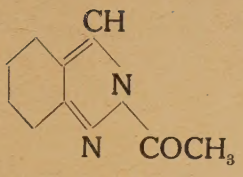
II



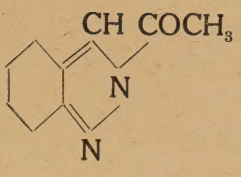
III

[5]) **B. 52,** 1330 (1919); **B. 53,** 1179 (1920).

[6]) **B. 24,** 2370 (1891); **B. 29,** 1255 (1896); **B. 52,** 1330 (1919).



IV



V

seiner Ansicht nur die Substitution in der 2-Stellung übrig nach den Formelbildern II und III, die er jedoch nach Aufgabe der Drei-Ring-Formel für das Indazol in IV und V abänderte [7]).

Während in Formel II und III die Bindungsverhältnisse des 2-Stickstoffatoms im Dreiring mit denen des Stickstoffs in der Oximidogruppe in Parallele gestellt werden können und sich daraus eine Stereoisomerie erklären läßt, fällt bei IV und V diese Begründung völlig weg. Diese Formeln sind überhaupt keine Stereoformeln mehr, und nur wenn man die Valenzrichtungen des Stickstoffatoms als nicht in einer Ebene liegend annehmen will, lassen sich daraus zwei spiegelbildisomere Formen ableiten.

Dadurch wird es sehr zweifelhaft, daß es sich bei diesen Substanzen wirklich um Stereoisomere handelt. Es wäre naheliegend, die eine als in 1-Stellung, die andere als in 2-Stellung substituiert aufzufassen. Allein die 1-Stellung (Formel I) ist bereits für die bei 169 ° — 171 ° schmelzende Verbindung vergeben.

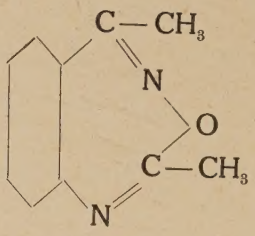
Es fragt sich nun, ob Formel I dem Verhalten der Verbindung, die sie versinnbildlichen soll, völlig Rechnung trägt. Das ist aber keineswegs der Fall. Vor allem ist es sehr befremdlich, daß sich das „1-Acetyl-indazol" nicht zum freien Indazol verseifen läßt. Vielmehr wird beim Behandeln mit Alkalien schon in der Kälte der Ring geöffnet und Amino-acetophenon-oxim zurückgebildet; eine Eigenschaft, die bei der Stabilität des Indazolringes einem echten Indazol-Derivat nicht zukommen dürfte.

Aus diesem Grunde hat schon A. Bischler [8]) für die Substanz die Siebenringformel VI aufgestellt, die ihren Eigenschaften besser

---

[7]) **A. 438,** 15 (1924).
[8]) **B. 26,** 1901 (1893).

entspricht. Bischlers Auffassung wurde jedoch von K. von Auwers abgelehnt [9]).



VI

J. Meisenheimer und A. Diedrich [10]) unterzogen sich der Aufgabe, die Ansicht von A. Bischler als die richtige zu erweisen.

K. v. Auwers gab zunächst an, daß Isomerie nie auftritt, wenn die 3-Stellung im Indazolring besetzt ist [11]). Es war also denkbar, daß eines der vorliegenden Acetyl-indazole in der 3-Stellung substituiert war, wenn auch die Erklärung des Acetylierungsverlaufes in diesem Falle Schwierigkeiten bereitet hätte. Um diese Möglichkeit auszuschließen, wurde von J. Meisenheimer und A. Diedrich das 3-Acetyl-indazol (Methyl-indazyl-keton) dargestellt. Es erwies sich als ein von den drei anderen völlig verschiedener Stoff.

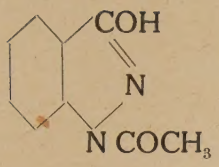
Ferner wurde versucht, durch Oxydation der drei Isomeren zu Spaltstücken zu gelangen, aus denen man auf die Konstitution der Ausgangssubstanzen hätte zurückschließen können. Bei den beiden angeblichen Stereoisomeren blieben diese Versuche erfolglos. Dagegen entstand aus dem 1-Acetyl-indazol durch Anlagerung von einem Sauerstoffatom eine Substanz, die alkalilöslich war und sich acetylieren ließ. Mit diesen Eigenschaften lassen sich nur die Strukturbilder VII, VIII und IX vereinbaren.

---

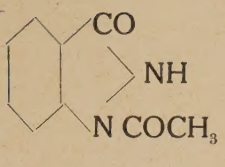
[9]) **B. 29,** 1255 (1896).

[10]) **B. 57,** 1715 (1924).

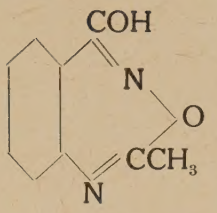
[11]) was indessen tatsächlich nicht zutrifft, wie **K. v. Auwers** später selbst gefunden hat, **B. 57,** 1726 (1924).



VII



VIII

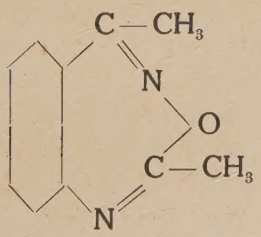


IX

Den Formeln VII und VIII liegt das Hydrazino-benzoesäure-anhydrit zugrunde. Aber weder das Mono- noch das Diacetyl-Derivat dieses Anhydrids war mit dem Oxydationsprodukt, bzw. seinem Acetylderivat identisch. Es ergab sich also mit großer Wahrscheinlichkeit das Formelbild IX als das richtige für den neuen Stoff. Mit dieser Formel war die Auffassung, daß das Ausgangsmaterial 1-Acetyl-indazol sei, nicht zu vereinbaren, sondern es blieb nur die B i s c h l e r sche Formel dafür übrig. Die von K. v. A u w e r s für 1-Acetyl-indazol gehaltene Substanz war mithin als 4·5-Benzo-7-methyl-[hept-1·2·6-oxdiazin] (VI) zu bezeichnen.

Indessen war es erwünscht, diese Schlußfolgerung noch besser zu stützen. Das gelang auf folgende Weise: war die Formel IX für das wie oben erhaltene Oxydationsprodukt richtig, so dürfte sich das 4·5-Benzo-3·7-dimethyl-[hept-1·2·6-oxdiazin] (1-Acetyl-3-Methylindazol) (X) n i c h t in derselben Weise oxydieren lassen.

X



Diese Erwartung bestätigte sich. Denn während der von J. M e i s e n h e i m e r und A. D i e d r i c h beschriebene Oxydationsverlauf äußerst glatt vor sich geht, blieb in unserem Falle selbst nach tagelangem Stehen mit überschüssiger Benzopersäure noch einiges Aus-

gangsmaterial unverändert. Der größere Teil war in verschiedene Substanzen unbekannter Art, die keinerlei Ähnlichkeit mit dem von J. Meisenheimer und A. Diedrich erhaltenen Oxydationsprodukt hatten, übergegangen. In der Hauptsache war ein stark und eigenartig riechendes Öl entstanden, das wenige Kristalle einer in unreinem Zustande bei 105° — 106° schmelzenden Substanz enthielt. Außerdem fand sich eine Spur einer Base. Erst viel später, beim Studium der Untersuchungen über Anthranil von E. Bamberger (im Zusammenhang mit dem zweiten Teil dieser Arbeit) stieg uns die Vermutung auf, unsere Oxydationsprodukte könnten mit dem von E. Bamberger und F. Elger[12]) bei der Oxydation von o-Amino-acetophenon erhaltenen Verbindungen identisch sein, mit Methylanthranil und einer bei 114° — 115° schmelzenden Substanz von unbekannter Zusammensetzung. Leider konnte diese Vermutung nicht mehr nachgeprüft werden.

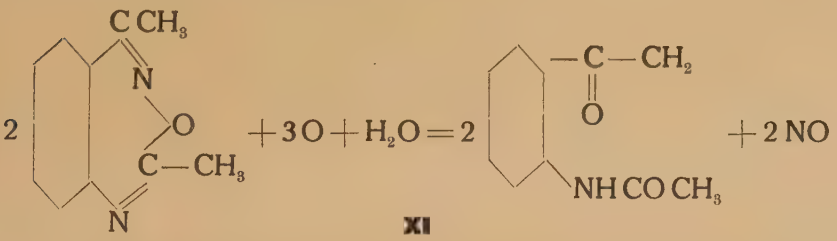
Ganz anders verlief die Oxydation beim Arbeiten mit Kaliumpermanganat in verdünnt schwefelsaurer Lösung. Es trat sofortige Entfärbung ein, deren Geschwindigkeit sich selbst nach dem Zusatz von 8 Grammatomen Sauerstoff noch nicht merklich verringerte. Als Oxydationsprodukt fand sich bei Anwendung von 4 Grammatomen Sauerstoff 50 % der Theorie Acetyl-o-amino-acetophenon. Kam weniger Sauerstoff zur Reaktion, so blieb etwas Heptoxdiazin unverändert; wurde ein größerer Überschuß angewendet, so verschlechterte sich die Ausbeute an Acetyl-amino-acetophenon so weit, daß bei 8 Grammatomen Sauerstoff überhaupt keine greifbaren Oxydationsprodukte mehr zu fassen waren. Das ist nicht verwunderlich; denn das Acetyl-amino-acetophenon wird durch Kaliumpermanganat sofort weiter oxydiert und anscheinend völlig abgebaut. Als Nebenprodukte der Oxydation traten je nach den Versuchsbedingungen wechselnde, teils ölige, teils kristallisierte Stoffe auf, doch stets in so geringer Menge, daß eine Untersuchung unterbleiben mußte.

Um festzustellen, ob diese Reaktion nicht in der Hauptsache auf die verseifende Wirkung der überschüssigen Schwefelsäure zurück-

[12]) **B. 36,** 3649 (1913).

zuführen war, wurde das Heptoxdiazin eine halbe Stunde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es wurde jedoch größtenteils unverändert zurückerhalten.

Die Entstehung des Acetylamino-acetophenons ist demnach folgendermaßen zu erklären: Das Heptoxdiazin erscheint als ein in der Oximidogruppe (und natürlich auch im Kern) substituiertes Acetophenonoxim. Der Sauerstoff sprengt die Oximidogruppe ab und löst gleichzeitig das Stickstoffatom von seiner zweiten Bindung in Form von Stickoxyden (deren Geruch deutlich auftritt), ein Vorgang, über dessen Einzelheiten sich nichts sagen, der sich aber nach Gleichung XI formulieren läßt.



XI

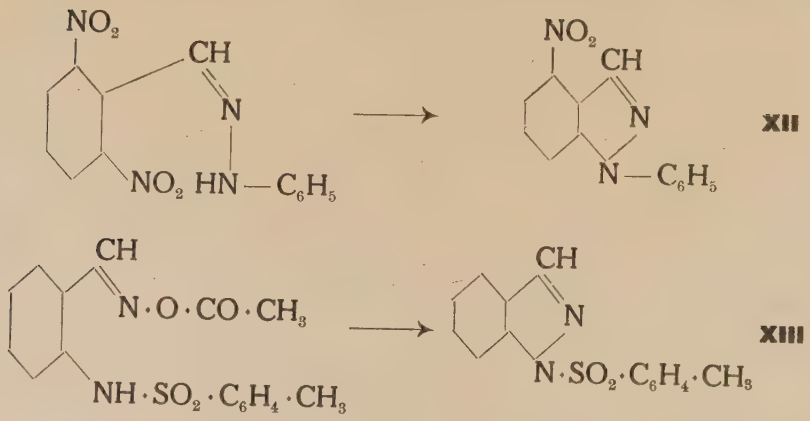
Es ist nicht einzusehen, wie ein solcher Oxydationsverlauf bei Annahme der 1-Acetyl-indazol-Formel zu erklären wäre. Man müßte sich schon bereitfinden, ebenso wie bei der Verseifung durch Alkalien an eine überaus leichte Spaltbarkeit des Indazolringes zu glauben, was allen sonst bekannten Tatsachen ins Gesicht schlägt.

Nachdem durch diese Versuche für den Stoff vom Schmelzpunkt 169° — 171° (1-Acetyl-indazol von K. v. Auwers) die 1-Acetyl-indazol-Formel widerlegt war, stand diese Formel wieder zur Verfügung, und es war in hohem Grade wahrscheinlich, daß die beiden „2-Acetyl-indazole" von K. v. Auwers vom Schmelzpunkt 42° — 43° und 106° in Wirklichkeit strukturisomer waren. Nach Kenntnis der Versuche von J. Meisenheimer und A. Diedrich hat sich auch K. v. Auwers dieser Ansicht nicht verschlossen und seinerseits versucht, für eines seiner „stereoisomeren" Indazole die 1-Stellung des Acetyls zu erweisen [13]).

[13]) B. 58, 2081 (1925).

Im Anschluß an eine Veröffentlichung von S. Reich und G. Gaigailian[14]), die Indazol-Derivate aus Phenylhydrazonen des 2·6-Dinitro-Benzaldehyds durch Abspalten von salpetriger Säure herstellen konnten (XII), versuchte K. v. Auwers[15]), die entsprechenden Benzoylhydrazone auf dieselbe Weise zum Ringschluß zu bringen und so die eindeutige Synthese eines 1-Acyl-indazols zu erreichen. Überraschenderweise gelingt jedoch diese Reaktion mit Acyl-hydrazonen absolut nicht, während sie mit Aryl-hydrazonen nicht die geringste Schwierigkeit bereitet.

Nunmehr ging K. v. Auwers[13]) darauf aus, sein Ziel auf einem anderen Wege zu erreichen. Er acetylierte das o-Toluolsulfuryl-Derivat des o-Amino-benzaldoxims und behandelte die entstehende Substanz in der Kälte mit Alkali (XIII). Dabei ent-

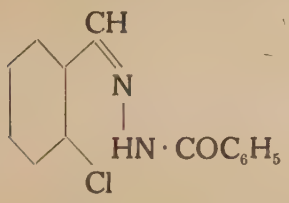


stand unter Essigsäure-Abspaltung die bisher als stabiles 2-[o-Toluolsulfuryl]-indazol bezeichnete Substanz, die sich auch aus Indazol durch Erwärmen mit dem Säurechlorid gewinnen ließ. Damit sind die bisherigen stabilen Acyl-indazole als 1-Derivate bewiesen.

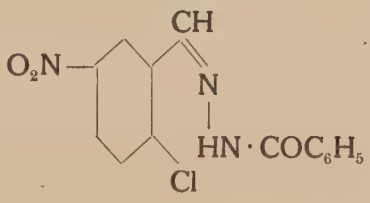
Gleichzeitig mit K. v. Auwers hatten wir ähnliche Versuche

[14]) **B. 46,** 2380 (1913).
[15]) **K. v. Auwers** u. **E. Frese, B. 58,** 1369 (1925).

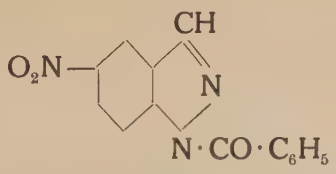
in Angriff genommen, die auch die Synthese eines 1-Acyl-indazols zum Ziele hatten. Unser Streben ging dahin, den Schluß des Indazolringes durch Salzsäure-Abspaltung herbeizuführen. Zu diesem Zwecke stellten wir das 2-Chlor-benzaldehyd-[benzoyl-hydrazon] (XIV) her. Allein diese Substanz erwies sich als völlig indifferent gegenüber wäßrigen und alkoholischen Alkalien. Eine in der 5-Stellung eingeführte Nitro-Gruppe, die die Beweglichkeit des Chlor-Atomes erhöhen sollte (XV), änderte nichts an dieser Tatsache. Erst eine etwas gewaltsame Behandlung des 2-Chlor-5-nitro-benzaldehyd-[benzoyl-hydrazons] brachte uns ans Ziel. Beim Kochen des Hydrazons in einem hoch siedenden indifferenten Lösungsmittel mit Kaliumkarbonat, Naturkupfer C und Kaliumjodid unter Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit[16]) trat der Ringschluß ein, und trotz beträcht-



XIV



XV



XVI

licher Verluste an Substanz durch Zersetzung wurde eine befriedigende Ausbeute an dem von K. v. Auwers und K. Schwegler[17]) beschriebenen stabilen Benzoyl-4-nitro-indazol (XVI) gewonnen.

[16]) **J. Goldberg, B. 40,** 4541 (1907).
[17]) **B. 53,** 1221 (1920).

Die hier durchgeführte Synthese für 1-Acyl-indazole ist ein neuer Beweis dafür, daß die früher als „1-Acyl-indazole" angesprochenen Verbindungen nicht diese Konstitution haben, sondern daß ihnen die von A. Bischler für sie aufgestellte Heptoxdiazin-Formel zukommt. Dagegen gibt die Synthese ohne weiteres keine Auskunft darüber, ob die Acyl-Gruppe am Stickstoffatom 1 oder 2 des Indazol-Kerns haftet, da infolge der hohen Temperatur, bei der der Ringschluß sich vollzieht, eine nachträgliche Wanderung des Acyl-Restes erfolgen könnte. Eine solche tritt indessen offenbar nicht ein, da sich aus der unter milderen Bedingungen verlaufenden Synthese von K. v. Auwers für die stabilen Acyl-indazole die 1-Stellung des Acyl-Restes ergibt.

Beschreibung der Versuche.

1. Das Verhalten des 4·5-Benzo-3·7-dimethyl-[hept-1·2·6-oxdiazins] bei der Oxydation.

Das zu untersuchende Heptoxdiazin wurde nach der Vorschrift von A. Bischler[18]) aus o-Amino-acetophenon[19]) durch Acetylieren und darauffolgendes Oximieren dargestellt. Auf diesem Wege soll sich die Isolierung des o-Acetyl-amino-acetophenon-oxims erübrigen. Das konnte trotz wiederholter Abänderung der Bedingungen nicht erreicht werden. Ein Teil des Oxims entzog sich regelmäßig dem Ringschluß. Doch läßt sich das Oxim ebenso leicht wie das Oxim des o-Acetyl-amino-benzaldehyds nach J. Meisenheimer und A. Diedrich[20]) auf folgende Weise in das Heptoxdiazin überführen:

4 g o-Acetyl-amino-acetophenon-oxim werden mit 12 g konzentrierter Schwefelsäure bis zur Lösung digeriert, einige Minuten stehengelassen, dann mit wenig Eiswasser verdünnt und mit gesättigter Sodalösung langsam neutralisiert. Das dabei ausfallende Öl erstarrt rasch. Nach dem Absaugen wird die Mutterlauge mit Chloroform ausgeschüttelt und der Chloroformauszug mit Kaliumkarbonat getrocknet. Die Kristallmasse läßt man längere Zeit im evakuierten Exsikkator stehen, um das Kristallwasser zu entfernen, behandelt dann mit Chloroform und filtriert vom ungelösten Natriumsulfat ab. Die vereinigten Chloroformlösungen hinterlassen

---

[18]) **B. 26,** 1902 (1893).
[19]) **R. Camps, Ar. 240,** 6.
[20]) **B. 57,** 1721 (1924).

nach dem Abdampfen 3,4 g eines Rohproduktes vom Schmelzpunkt 95° — 97°, das sich, wenn auch unter ziemlichen Verlusten, durch Umkristallisieren aus Wasser leicht reinigen läßt.

Die Oxydation mit Benzopersäure.

0,5 g Heptoxdiazin wurden in wenig Benzol gelöst, mit 80 ccm einer benzolischen, 0,3 g aktiven Sauerstoff enthaltenden Benzopersäure-Lösung (sechsfacher Überschuß) versetzt und das Gemisch vier Tage im Dunklen stehen gelassen, worauf der Sauerstoffgehalt auf den vierten Teil gesunken war. Dann wurde zur Entfernung der überschüssigen Benzoesäure mit Soda ausgeschüttelt, das Benzol getrocknet und verjagt. Es hinterblieben 0,25 g eines nicht unangenehm riechenden Öles, das von schönen prismatischen Kristallen durchsetzt war. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge abgesaugt und schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 105° — 106°. Das Öl ließ sich zu einem kleinen Teil in ein anfangs halbfestes Pikrat verwandeln, das, aus Äther umkristallisiert, bei 110° schmolz. Von beiden kristallisierten Substanzen wurden nur so geringe Mengen erhalten, daß eine weitere Untersuchung unterbleiben mußte. Der die Benzoesäure enthaltenden Sodalösung konnte durch Ausschütteln mit Chloroform eine geringe Menge unverändertes Ausgangsmaterial entzogen werden.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Diese Reaktion wurde wiederholt unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Am klarsten erkennbar war ihr Verlauf in folgendem Falle:

2 g Heptoxdiazin wurden in etwas Wasser gelöst, viel überschüssige verdünnte Schwefelsäure zur Vermeidung einer Braunsteinabscheidung zugegeben und unter Eiskühlung tropfenweise mit vierprozentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt. Dabei trat ein deutlicher Geruch nach Stickoxyden auf. Nach Zugabe von 73 ccm der Permanganatlösung (entsprechend 4 Gramm-Atomen Sauerstoff) wurde aufgearbeitet, obwohl die Entfärbung immer noch fast momentan vor sich ging. Die saure Lösung wurde mit

Äther geschüttelt, der ätherische Auszug getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieben 0,9 g eines gelben Öls, das rasch kristallinisch erstarrte und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol am Schmelzpunkt 176° und durch die Mischprobe als Acetyl-amino-acetophenon identifiziert wurde.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde weiterhin nach dem Versetzen mit Natronlauge mit Äther und mit Chloroform ausgeschüttelt. In diesen Auszügen fanden sich aber nur Spuren teils öliger, teils kristallisierter Körper, die zu einer Untersuchung nicht ausreichten.

Das bei dieser Reaktion entstehende Acetylamino-acetophenon läßt sich, wie ein Versuch lehrte, unter den vorliegenden Bedingungen leicht weiter oxydieren. Bei Anwendung von 3 Gramm-Atomen Sauerstoff wurden zwar 50 Prozent des angewandten Acetylamino-acetophenons zurückerhalten, aber abgesehen von etwas Essigsäure und freiem Amino-acetophenon, entstanden durch Verseifung in der sauren Lösung, ließ sich kein Oxydationsprodukt fassen.

Die Oxydation des Heptoxdiazins wurde in stärker- und schwächersaurer Lösung, bei Zimmertemperatur und in der Wärme mit wechselnden Mengen Kaliumpermanganat durchgeführt, ohne daß, abgesehen von meist geringerer Ausbeute an Acetyl-amino-acetophenon, der Verlauf ein anderer gewesen wäre. In einem Falle wurde statt in schwefelsaurer Lösung im Kohlensäurestrom gearbeitet, unter Anwendung von 8 Gramm-Atomen Sauerstoff. Dabei war überhaupt kein greifbares Oxydationsprodukt mehr zu isolieren, also völliger Abbau eingetreten.

Eine Verseifung des Heptoxdiazins findet in verdünnt schwefelsaurer Lösung offenbar nicht statt. Bei Zimmertemperatur ist überhaupt keine Einwirkung festzustellen. Kocht man die Verbindung einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht zwar eine Spur freier Essigsäure, aber die Hauptmenge bleibt auch in diesem Falle unverändert.

II. Synthese eines 1-Benzoyl-indazols.

2-Chlor-benzaldehyd-[benzoyl-hydrazon].

2,8 g o-Chlor-benzaldehyd werden mit 2,8 g (berechnete Menge) Benzoyl-hydrazin in wässeriger Aufschlämmung durch kräftiges Schütteln zur Reaktion gebracht [21]). Schon nach kurzer Zeit ist der Aldehydgeruch verschwunden und die ursprüngliche ölige Emulsion in einen Brei schneeweißer Kristalle übergegangen. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt unscharf zwischen 170° und 190°, nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol oder Aceton bei 192°.

0,1643 g Sbst.: 0.3910 g CO_2, 0.0663 g H_2O. — 0.1582 g Sbst.: 15.6 ccm trockn. N (22°, 737 mm)

$C_{14}H_{11}ON_2Cl$ (258,6). Ber. C 64.98, H 4.29, N 10.83. Gef. C 64.90, H 4.52, N 11.06.

Das Hydrazon kristallisiert in farblosen Nadeln und ist ziemlich schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Es ist außerordentlich beständig. Verdünnte und konzentrierte Laugen bleiben selbst bei mehrständigem Kochen ohne jede Einwirkung.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit dunkler Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt eine gelbe Substanz vom Schmelzpunkt 142°, die wohl mit 2·2'-Dichlor-benzaldazin identisch sein dürfte, das in folgender Weise entstehen kann:

$$2\,Cl\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 + H_2SO_4 + 2\,H_2O = Cl\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot Cl + 2\,C_6H_5\cdot COOH + NH_2\cdot NH_2\cdot H_2SO_4$$

Nachdem sich beim 2-Chlor-5-nitro-benzaldehyd-[benzoyl-hydrazon] durch Kochen mit Kaliumkarbonat, Kaliumjodid und Naturkupfer C in käuflichem Cumol (vgl. unten) der Ringschluß hatte erzwingen lassen, wurde auch das eben beschriebene Hydrazon auf diese Weise behandelt. Es entstand aber nicht das erwartete Indazol-Derivat, sondern ein rotbrauner, in langen Nadeln kristallisierender Stoff vom Zersetzungspunkt 240°. Da er stark halogenhaltig war, konnte auf seine Untersuchung verzichtet werden.

[21]) **Th. Curtius** u. **G. Struve**, **J. pr. 50**, 301 (1894).

2-Chlor-5-Nitro-benzaldehyd-[benzoyl-hydrazon].

Diese Verbindung gewinnt man leicht durch Vermischen von 3 g 2-Chlor-5-nitro-benzaldehyd und 2,3 g Benzhydrazid in heiß konzentrierter alkoholischer Lösung. Das in Alkohol schwer lösliche Reaktionsprodukt beginnt fast augenblicklich in feinen, das ganze Gefäß erfüllenden Nadeln auszukristallisieren. Man erhält so 4,2 g in fast analysenreiner Form. Der Schmelzpunkt 135°—138° ändert sich beim Umkristallisieren aus viel siedendem Aceton nicht mehr.

0.0971 g Sbst.: 0.1967 g CO_2, 0.0305 g H_2O. — 0.0978 g Sbst.: 12,2 ccm trockn. N. (19°, 730 mm).

$C_{14}H_{10}O_3N_3Cl$ (303,6). Ber. C 55.34, H 3.32, N 13.84. Gef. C 55.25, H 3.51, N 14.01.

Dieses Hydrazon ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln noch schwerer löslich als das vorher beschriebene. Gegen wässerige und alkoholische Alkalien ist es vollkommen beständig.

1-Benzoyl-5-nitro-indazol.

Nach J. Goldberg[22]) werden 0,5 g 2-Chlor-5-nitro-benzaldehyd-[benzoylhydrazon] (bei Verwendung größerer Mengen verschlechtert sich die Ausbeute) in ca. 50 ccm käuflichem Cumol vom Siedepunkt 163° — 170° unter Zusatz von 1,5 g frisch geglühtem, in erhitztem Zustand eingetragenem Kaliumkarbonat, 0,2—0,3 g Naturkupfer C und 0,1 g fein gepulvertem Jodkalium anderthalb bis zwei Stunden im Ölbad gekocht, wobei die Lösung eine dunkle Farbe annimmt. Dann wird heiß filtriert und nach einigem Kochen mit Tierkohle das Lösungsmittel zum größten Teil abdestilliert. Aus der verbleibenden Mutterlauge kristallisieren 0,2 bis 0,25 g einer braunen halogenfreien Substanz vom Schmelzpunkt 170° — 180°. Wird ein niedriger siedendes Lösungsmittel angewandt oder die Bedingungen in anderer Weise gemildert, so bleibt etwas Hydrazon unverändert.

Die entstandene Verbindung kristallisiert aus Benzol in unschö-

[22]) **B. 40,** 4541 (1907).

nen gelblich-braunen Büscheln und Klümpchen vom Schmelzpunkt 189° — 191°. Die beigemengte Verunreinigung läßt sich durch Umlösen aus Eisessig beseitigen. Alsdann erscheinen aus Benzol fast farblose, perlmutter-glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 192° — 193°, die mit dem nach K. v. Auwers und K. Schweg-ler[23]) dargestellten stabilen Benzoyl-indazol vom Schmelzpunkt 193° — 194° keine Depression geben und sich in nichts von ihm unterscheiden.

[23]) **B. 53,** 1221 (1920).

Zweiter Teil.

Über die Konfiguration des o-Amino-acetophenon-oxims.

Einleitung.

Unter der Beckmannschen Umlagerung versteht man die Reaktion, welche Ketoxime unter dem Einfluß von Phosphorpentachlorid und ähnlichen Reagentien erleiden und die zu einer intramolekularen Atomverschiebung führt in der Weise, daß das Hydroxyl der Oximidogruppe mit einem der beiden am Kohlenstoff der Ketogruppe befestigten Radikale den Platz tauscht, wodurch nach Umwandlung in die tautomere Form ein Säureamid entsteht. Es wurde dabei bisher die naheliegende Annahme gemacht, daß diejenigen Radikale, die den Platz tauschen, einander benachbart sind [24]).

Mit Hilfe dieser Reaktion wurden bisher alle Konfigurationbestimmungen stereoisomerer Ketoxime durchgeführt. Ergab z. B. das eine der beiden p. Brom-benzophenon-oxime bei der Umlagerung p-Brombenzoesäureanilid, so sollte es nach Formel XVII konfiguriert sein. Dem anderen Isomeren, aus dem das p-Brom-anilid der Benzoesäure entsteht, wurde die Formel XVIII zugeschrieben.

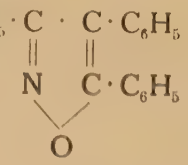
XVII $Br \cdot C_6H_4 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - C_6H_5 \longrightarrow Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

XVIII $Br \cdot C_6H_4 - \underset{\underset{HON}{\|}}{C} - C_6H_5 \longrightarrow Br \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$

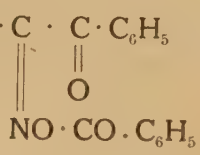
[24]) **A. Hantzsch**, B. 24, 23 (1891).

Ganz unbezweifelt ist zwar die allgemeine Gültigkeit dieser Methode nicht geblieben[25]. Aber erst durch J. Meisenheimer wurde sie auf Grund eines experimentellen Befundes ernstlich in Frage gestellt. J. Meisenheimer[26]) fand nämlich, daß bei der oxydativen Aufspaltung des Triphenyl-isoxazols (XIX) das Benzoyl-β-benziloxim (XX)

XIX



XX



entstand. Dem β-Benzil-oxim war nun aber bis dahin auf Grund seines Verhaltens bei der Beckmannschen Umlagerung die syn-Phenyl-Form zuerkannt worden. Da unter den bei der Oxydation des Triphenylisoxazols eingehaltenen Bedingungen eine Umlagerung ausgeschlossen erschien, blieb nichts anderes übrig, als die bisherige Ansicht über die Beckmannsche Umlagerung umzustoßen und zu behaupten, daß nicht die benachbarten, sondern im Gegenteil die einander abgekehrten Radikale den Platz tauschen.

J. Meisenheimer hat diese neue Anschauung an den Benzil-oximen und einigen Oximen des substituierten Aceto- und Benzophenons geprüft und durch seine, wie auch durch die Versuchsergebnisse früherer Autoren bestätigt gefunden[27]).

Auch K. v. Auwers hat Wesentliches zu ihrer Stütze beigebracht[28]).

J. Meisenheimer und U. v. Kummer[29]) haben diesen Gedankengang auf die Aldoxime übertragen und in Übereinstimmung mit gleichzeitigen Versuchen von O. Brady und G. Bi-

[25]) **A. Werner**, Lehrbuch der Stereochemie, 277 (1904). **P. Pfeiffer, Ztschr. f. phys. Chem. 48**, 40 (1904).

[26]) **B. 54**, 3206 (1921).

[27]) **B. 54**, 3206 (1921). **57**, 276, 282, 289 (1924). **A. 444**, 94 (1925). **A. 446**, 205 (1926). **B. 58**, 1491 (1925).

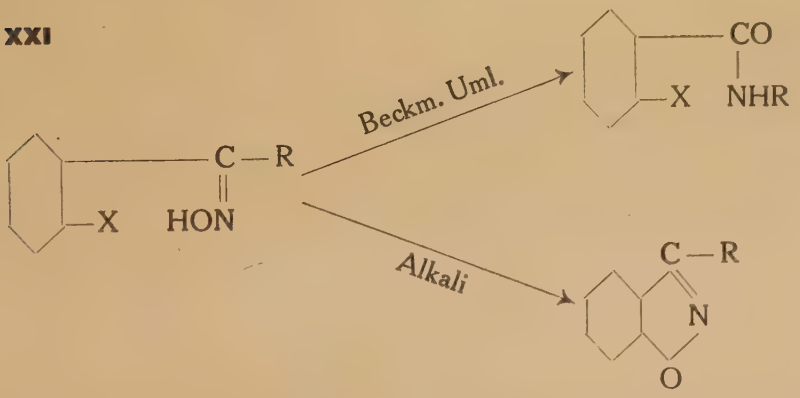
[28]) **B. 57**, 800 (1924). **58**, 26, 36 (1925).

[29]) **A. 446**, 209 (1926).

shop [30]) nachgewiesen, daß die Wasserabspaltung, die bei der Bildung von Nitrilen aus Aldoximen eintritt, ebenso wie die Umlagerung der Ketoxime in trans-Richtung verläuft.

Eine der wichtigsten Stützen für die Meisenheimersche Auffassung ergab sich aus dem Verhalten o-halogen-substituierter Ketoxime beim Behandeln mit Alkalien. Dabei spalten diejenigen Formen, die bei der Beckmannschen Umlagerung das Amid einer halogensubstituierten Benzoesäure ergeben, leicht Halogen-

XXI



wasserstoff ab und gehen in Indoxazene über (XXI). Die Isomeren gehen den Ringschluß nicht oder doch nur viel schwerer ein.

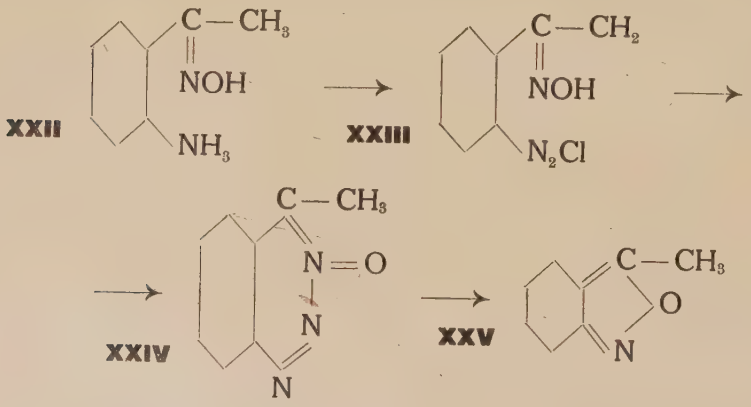
Der Ringschluß geht natürlich nur dann leicht von statten, wenn das Halogen- und das Oximido-Wasserstoffatom einander zugekehrt sind. Daraus ergibt sich die in XXI angenommene Konfiguration, während die Beckmannsche Umlagerung nach der alten Auffassung zum Gegenteil geführt hätte.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen von K. v. Auwers über die optischen Eigenschaften von Indoxazenen und Isoxazolen versuchte sein Mitarbeiter G. Allardt vom o-Amino-acetophenon-oxim durch Diazotieren und Verkochen zum 3-Methyl-indoxazen zu gelangen. An Stelle dieser Substanz entstand jedoch ausschließlich Methyl-anthranil [31]). K. v. Auwers bemerkt dazu:

[30]) **Soc. 127,** 1357 (1925).
[31]) **B. 57,** 466 (1924).

„Von den Diazo-Verbindungen des Amino-benzo-[32]) und des Amino-acetophenonoxims geht unter den gleichen Versuchsbedingungen das erste in ein Indoxazen, das zweite in ein Anthranil über. Der erste Vorgang ist durchsichtig. Den zweiten wird man erst deuten können, wenn die Natur des zuerst entstehenden Zwischenprodukts aufgeklärt ist."

Wie P. Zimmermann[33]) in seiner Dissertation nachweist, erklärt sich diese Reaktion vollkommen ungezwungen aus der Meisenheimerschen Auffassung von der Konfiguration der Oxime. Wäre das o-Aminoacetophenonoxim analog der syn-Amino-phenyl-Form des Amino-benzophenonoxims konfiguriert, so wäre allerdings nicht einzusehen, weshalb das Indoxazen nicht entstehen sollte. Da jedoch die Methylgruppe, wie sich aus den erwähnten neueren Untersuchungen ergibt, eine stark anziehende Wirkung auf das Hydroxyl der Oximidogruppe ausübt, steht im Amino-acetophenon-oxim die Hydroxyl- der Methylgruppe benachbart, und die Indoxazenbildung wird dadurch sehr erschwert, zumal sich die Möglichkeit eines anderen Verlaufes bietet, der durch die Formelbilder XXII → XXV symbolisiert wird.



Die im folgenden dargestellten Untersuchungen führen den Nachweis, daß diese Annahmen im wesentlichen zutreffen.

[32]) **F. v. Meyenburg, B. 26,** 1657 (1893).
[33]) Diss. Tübingen 1926, S. 22 ff.

Theoretischer Teil.

Wie schon in der Einleitung ausgeführt, ist die von K. v. Auwers[34]) beobachtete Bildung von Methyl-Anthranil aus diazotiertem o-Amino-acetophenon-oxim keineswegs verwunderlich, wenn man die neueren Anschauungen über die Konfiguration der Oxime berücksichtigt. Doch war es von Interesse, festzustellen, ob die theoretische Überlegung mit den Tatsachen übereinstimmt.

Deshalb wurde das v. Auwers-Allardtsche Diazotierungsprodukt einer genaueren Untersuchung unterworfen. Es erwies sich nicht, wie erst vermutet, als ein Diazoniumsalz, sondern auf Grund seiner Analyse, die auf die Formel $C_8H_7ON_3$ stimmte, als das innere Anhydrid eines Diazo-hydroxyds.

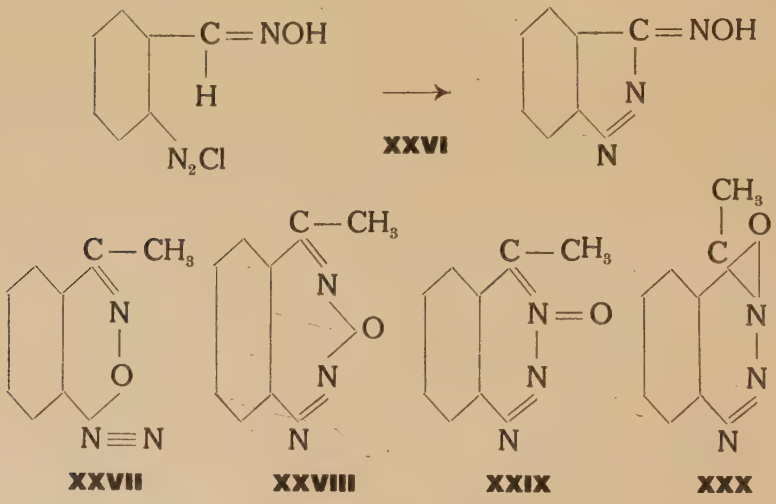
Die Substanz, als Rohprodukt ein gelbes Pulver, löst sich nicht allzu leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform und kristallisiert daraus im Dunkeln in fast roten, am Licht in braunen derben Blättern. In reinem Zustand schmilzt sie unter Zersetzung bei 185°—188°. Sie läßt sich beliebig lange unverändert aufbewahren.

Von ihren sonstigen Eigenschaften sei erwähnt, daß die Verbindung sowohl mit Säuren wie mit Alkalien zu reagieren vermag. Sie löst sich fast farblos in konzentrierten Mineralsäuren und mit intensiv roter Farbe in alkoholischem Kali. Der erste Vorgang ist anscheinend eine Salzbildung; denn beim Einleiten von Salzsäuregas in eine konzentrierte Lösung in Chloroform fallen rosa Kristalle, offenbar das Chlorhydrat, die sich beim Abfiltrieren unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln. Die Lösung in alkoholischem Kali

[34]) **B. 57,** 466 (1924).

dürfte die Substanz in stark veränderter Form enthalten; sie ist wenig beständig. Eine vorläufige Untersuchung verlief resultatlos.

Beim Durchsuchen der Literatur nach einer ähnlichen Reaktion o-amidierter Oxime fand sich, daß E. Bamberger und E. Demuth[35]) das o-Amino-Benzaldoxim in entsprechender Weise behandelt und eine Verbindung von ganz analoger Zusammensetzung erhalten, ihr aber die Formel XXVI beigelegt und sie als „Indiazonoxim" bezeichnet haben. Diese Substanz verhält sich der unseren so ähnlich, daß kein Zweifel an der Zusammengehörigkeit der beiden Stoffe aufkommen kann. Da bei unserer Substanz das Kohlenstoffatom des Heteroringes die Methyl-Gruppe trägt, ist für sie die Indiazonoxim-Formel ausgeschlossen; in Betracht kommen nur die Formelbilder XVII—XXX.



Dem Folgenden vorausgreifend wollen wir jetzt schon feststellen, daß Formel XXIX (bzw. die mit ihr tautomere XXX) mit den Ergebnissen unserer Versuche am besten im Einklang steht. Die Verbindung ist demnach als 4-Methyl-β-Phentriazin-3-oxyd zu bezeichnen.

---

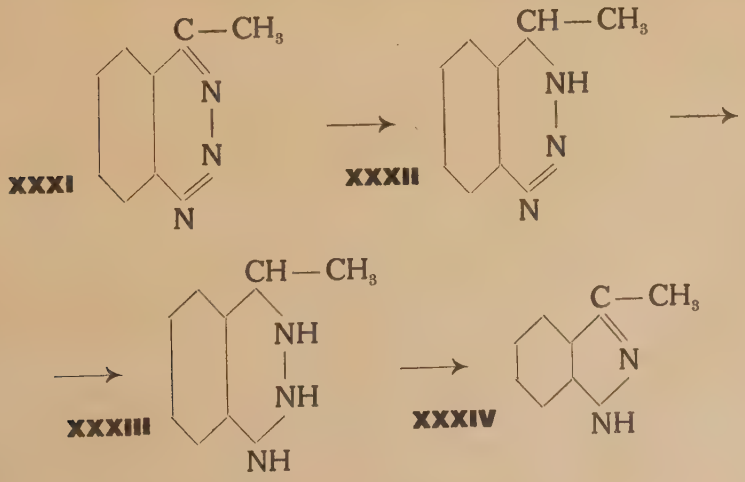
[35]) **B. 34,** 1330 (1901).

Unsere Untersuchungen gingen in drei Richtungen. In erster Linie sollte die Konstitution des Diazotierungsproduktes bewiesen werden, was wir durch Reduktionsversuche zu erreichen hofften. Ferner wurde die Bildung von Methyl-anthranil, die keineswegs so einfach verläuft, wie das vermutet wurde, untersucht.

Dieser zweite Punkt lieferte das meiste Material für unsere dritte Aufgabe, das Bambergersche Indiazonoxim als das niedere Homologe unseres Phentriazinoxyds zu erweisen und damit eine Aussage über die Konfiguration des o-Amino-Benzaldoxims zu machen.

1. Die Reduktion des Methyl-β-phentriazin-oxyds.

Da die Substanz beim Behandeln mit Mineralsäuren und Ätzalkalien eine weiter unten genauer zu besprechende Veränderung erleidet, war die Auswahl an Reduktionsmitteln eine beschränkte. Wir versuchten zunächst Zinkstaub und Eisessig. Allein es zeigte sich, daß schon bei der milden Art dieser Einwirkung — es wurde in Eisessig-Lösung bei ganz schwacher Erwärmung gearbeitet — die Reduktion viel zu weit ging. Die Substanz, die wir zu erhalten wünschten, das 4-Methyl-β-phentriazin (XXXI) war unter diesen Bedingungen nicht zu fassen, es wurde weiter redu-

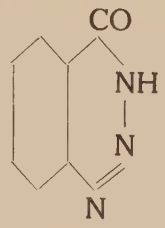


ziert, vermutlich über XXXII zu XXXIII, woraus unter Ammoniak-Abspaltung, entsprechend dem von P. Neber[36]) angenommenen Reaktionsverlauf bei der E. Fischerschen Indol-Synthese, Methyl-indazol (XXXIV) entsteht.

Die Reduktion wurde wiederholt durchgeführt und stets in befriedigender Ausbeute Methyl-indazol erhalten.

Das oben als Zwischenprodukt angenommene 4-Methyl-3·4-dihydro-β-phentriazin (XXXII) würde nicht nur seiner Brutto-Formel nach, sondern auch in seiner Empfindlichkeit gegen naszierenden Wasserstoff eine große Ähnlichkeit mit dem von E. Bamberger und A. v. Goldberger[37]) beschriebenen 3-Amino-indazol, das bei der Reduktion auch sofort Indazol liefert, aufweisen. Diese sehr interessante Base zeigt Eigenschaften, die schlecht zur Amino-indazol-Formel passen. Unter anderem geht sie durch Oxydation in das von H. Finger[38]) aufgefundene Benzazimid (XXXV) über, das zweifellos ein Derivat des β-Phentriazins ist. Andererseits läßt sich auch die Entstehung des Amino-indazols anders deuten als es seine Entdecker tun. Es wird erhalten durch Kuppeln von Indazol mit

XXXV



Diazoniumhydroxyden und Reduktion des entstehenden Azokörpers mit Schwefelammon. E. Bamberger nimmt an, daß bei der Kupplung das in 3-Stellung stehende Wasserstoff-Atom des Indazols in Reaktion tritt. Allein diese Annahme ist wenig zwingend, da doch in allen anderen Fällen das am Stickstoff stehende Wasser-

[36]) **Chemiker-Zeitung 1925,** S. 709.
[37]) **B. 31,** 2636 (1898).
A. 305, 289 (1899).
[38]) **J. pr. 37,** 432 (1888).

stoffatom als das reaktionsfähige gilt. Aber auch abgesehen von dieser Frage ist zu erwägen, ob nicht sofort bei der Reduktion die entstehende Aminogruppe, gleichgültig ob in 1-, 2- oder 3-Stellung befindlich, in den Ringverband aufgenommen und so der β-Phentriazin-Ring gebildet wird. Freilich sprechen auch manche Erscheinungen gegen diese Hypothese. Z. B. würde die Diazotierbarkeit des Amino-indazols zu einer kupplungsfähigen Diazolösung sowie seine Reaktion mit Aldehyden bei Annahme eines Sechsrings nur eine gezwungene Erklärung finden.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurde versucht, 3-Methyl-indazol mit diazotiertem Toluidin zu kuppeln, um von einem etwa entstehenden Azokörper durch Reduktion zu einer dem Bamberger schen Amino-indazol entsprechenden Base zu gelangen. Diese hätte dann, da die 3-Stellung durch die Methylgruppe besetzt ist, unbedingt eine von der Amino-indazol-Formel verschiedene Konstitution haben müssen. Unsere Hoffnung, dabei zum Ziel zu gelangen, war nicht groß. Denn E. Bamberger hat die Hauptmenge des von ihm zu seinen Versuchen verwendeten Azokörpers bei der Darstellung von Indazol aus diazotiertem Toluidin als Nebenprodukt erhalten und die direkte Kupplung der beiden Bestandteile nur mit großer Mühe erreicht. Unsere Befürchtung bestätigte sich: die Reaktion machte die größten Schwierigkeiten. Bei einigen Versuchen wurde unverändertes Methyl-indazol zurückerhalten, bei anderen entstand ein zähes Öl, und es wurde nur eine Spur einer braunen, hochschmelzenden Substanz gefunden, die vielleicht mit dem gesuchten Azokörper identisch war.

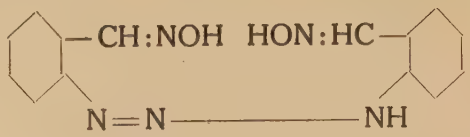
Da dieses Problem mit der eigentlichen Zielsetzung der vorliegenden Arbeit wenig zu tun hatte, wurden die Versuche nach vielen Mißerfolgen aufgegeben. Es ist aber keineswegs ausgeschlossen, daß die mißlungene Synthese bei geeigneten Versuchsbedingungen doch durchzuführen ist.

Da das gegen Reduktionsmittel so empfindliche Aminoindazol durch Reduktion mit alkoholischem Schwefelammon darstellbar ist, lag der Gedanke nahe, die Reduktion des Methyl-β-phentriazinoxyds auf demselben Wege zu versuchen. Unsere Hoffnung wurde aber getäuscht. Es entstand auch auf diese Weise Methyl-indazol

neben schwefelhaltigen Verbindungen, deren Zusammensetzung uns nicht interessierte.

Aus diesen Reduktionsversuchen läßt sich also über die Konstitution des Methyl-phentriazin-oxyds nichts Entscheidendes sagen. Immerhin stehen sie in weit besserem Einklang mit den Formelbildern XXIX und XXX als mit XXVII und XXVIII.

Der Analogie wegen sollte auch das Bambergersche Indiazonoxim (nach Obigem besser β-Phentriazin-3-oxyd) der Reduktion unterzogen werden. Die Darstellung dieser Verbindung bereitete noch größere Schwierigkeiten, als man nach der gewiß wenig Gutes verheißenden Beschreibung von E. Bamberger und E. Demuth[39]) hätte erwarten sollen. Zwar lassen sich das 3·5-Dimethyl- und 3.6-Chlor-amino-benzaldoxim ebenso leicht und glatt diazotieren wie das Amino-acetophenonoxim. Allein das unsubstituierte Amino-benzaldoxim liefert beim Diazotieren in verdünnter Salzsäure einen Diazo-amino-Körper von der Formel XXXVI. Man muß deshalb die Diazotierung in



XXXVI

Mengen von höchstens 0,5 g in konzentrierter Salzsäure vornehmen und steht dann vor der Schwierigkeit, das gegen Säuren von mittlerer Konzentration hochempfindliche Reaktionsprodukt aus der Lösung zu isolieren. Die von den genannten Autoren empfohlene Neutralisation mit Lauge bei starker Kühlung ist nach unseren Erfahrungen wenig geeignet. Wir bekamen erst brauchbare Resultate beim Abstumpfen der Säure mit konzentrierter Natriumacetat-Lösung, wobei das Reaktionsprodukt pulverig ausfällt. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß das Rohprodukt außerordentlich verunreinigt ist. Es schmilzt nach der

[39]) **B. 34,** 1330 (1901).

Literatur bei 110°—115°, nach unseren Versuchen zwischen 90° und 100°, anstatt bei 160°. Die genannten Autoren nehmen offenbar an, daß die Verunreinigung aus dem Diazo-amino-Körper bestehe. Allein dieser soll aus allen Lösungsmitteln amorph ausfallen. Als wir jedoch entgegen ihrer Anweisung das Rohprodukt statt aus Alkohol aus Benzol umkristallisierten, erhielten wir ein Gemisch von deutlich verschiedenen Kristallen, deren gemeinsamer Schmelzpunkt nur wenig über dem des Rohproduktes, bei 115°, lag. Eine Stickstoff-Bestimmung dieses Gemisches ergab einen Wert, der unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Substanz nicht analysenrein war, sehr gut zur Formel des Phentriazinoxyds paßte. Beim Umkristallisieren aus Alkohol verschwand die eine Art von Kristallen, der Schmelzpunkt schnellte auf 150° hinauf und nach nochmaligem Umkristallisieren war der Schmelzpunkt der reinen Substanz erreicht.

Wir vermögen über die niedrig schmelzende Substanz keine Aussage zu machen. Wäre sie in ihrer Zusammensetzung vom Phentriazinoxyd verschieden, so hätte das im Stickstoff-Gehalt des Gemisches zum Ausdruck kommen müssen. Auch wäre dann die Tatsache unverständlich, daß E. Bamberger und E. Demuth vom Rohprodukt in sehr guter Ausbeute zum Umlagerungsprodukt des Phentriazinoxyds, dem o-Azido-benzaldehyd, gelangt sind. Es liegt die Annahme nahe, daß wir es dabei mit einem Isomeren von zunächst unerklärter Konstitution zu tun haben.

Unter diesen schwierigen Verhältnissen war es uns nicht möglich, eine Menge an Phentriazinoxyd herzustellen, die zum Studium dieser Verbindung genügt hätte. Nach fast vierzehntägigen Bemühungen waren wir im Besitz von wenig über 1 g Rohprodukt, das nach dem Umkristallisieren 0,25 g reine Substanz lieferte.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig führte zu einem farblosen, aus der öligen Mutterlauge in glänzenden Nädelchen sublimierenden Substanz vom Schmelzpunkt 130°, die mit Wasserdämpfen schwer flüchtig war. Es wurde jedoch nur eine so geringe Menge erhalten, daß sie gerade hinreichte, um festzustellen, daß eine Mischprobe mit Indazol eine Depression zeigte.

Da aber gerade aus der Indiazonoxim-Formel durch Reduktion

die Entstehung von Indazol auf dem Umweg über Aminoindazol zu erwarten gewesen wäre, so genügt dieses Resultat, um die Indiazon-oxim-Formel endgültig unhaltbar zu machen. Allerdings scheint es auch gegen die Struktur-Identität mit unserem Methyl-phentriazin-oxyd zu sprechen. Allein diese ist aus anderen Versuchen mit Sicherheit ersichtlich.

Eine Aufklärung der Konstitution des Methyl-phentriazin-oxyds wurde fernerhin erwartet von der Behandlung mit Hydroxylamin. A. Einhorn[40]) gibt an, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil zum Anthraniloxim gelangt zu sein. Läge bei unserem Methyl-phentriazin-oxyd an Stelle unserer Formel ein Sieben-Ring mit einem Brücken-Sauerstoffatom (XXVIII) vor, so wäre ein dem Anthranil ähnliches Verhalten zu erwarten gewsen. Traf diese Annahme nicht zu, so hätte doch die reduzierende Wirkung des Hydroxylamins zur Abspaltung des Sauerstoffatoms führen können. Dabei war aber übersehen worden, daß sich die Angabe von A. Einhorn[41]) später als ein Irrtum erwiesen hat und sein Anthranil-oxim von ihm selbst als o-Amino-benzaldoxim identifiziert wurde. Dem entsprechend verlief auch unser Versuch. Es wurde in guter Ausbeute Amino-acetophenon-oxim erhalten.

Dieser Reaktionsverlauf ist folgendermaßen zu verstehen: Der geringe Überschuß an Alkali, der sich in der Reaktionsflüssigkeit befand, bewirkte (s. unten) Umlagerung in Azido-acetophenon, und dieses wurde entweder oximiert und gleichzeitig die Azido- zur Amino-Gruppe reduziert, oder es wurde durch Stickstoff-Abspaltung Methylanthranil und daraus entsprechend der Einhornschen Reaktion das Oxim gebildet.

Nachdem also die direkten Reduktionsmittel nicht den gewünschten Erfolg hatten, wurden Versuche angestellt, das Sauerstoff-Atom auf andere Weise abzusprengen.

H. Wieland und L. Semper[42]) ist es gelungen, von ge-

[40]) **A. 295,** 191 (1897).
[41]) **B. 34,** 3788 (1901).
[42]) **A. 358,** 45 (1908).

wissen Furoxanen dadurch zu den entsprechenden Furazanen zu gelangen (XXXVII), daß sie Phosphorpentachlorid darauf ein-

XXXVII

wirken ließen. Dabei wird offenbar unter Bildung von Phosphoroxychlorid zunächst das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt, die jedoch, da sehr locker gebunden, sofort wieder abgespalten werden. Da Azoxybenzol und Äthylenoxyd sich ebenso verhalten, scheint diese Reaktion einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein und kann, wie ihre Entdecker betonen, zum Nachweis von extranuclear und brückenartig gebundenem Sauerstoff dienen.

Wir hofften auf die gleiche Weise eine „Reduktion" unseres Phentriazinoxyds erreichen zu können. Allein es zeigte sich, daß durch den Einfluß der geringen Menge Salzsäure, die sich beim Arbeiten mit Phosphorchloriden nicht vermeiden läßt, die Umlagerung in Azidoacetophenon eintritt, bevor das Sauerstoff-Atom die gewünschte Reaktion eingehen kann. Wir glauben das annehmen zu dürfen, trotzdem nicht alle Erscheinungen aufgeklärt wurden, die bei dieser sehr unglatt verlaufenden Reaktion auftreten. Eine ähnliche Umsetzung fand beim Arbeiten mit Phosphortrichlorid statt.

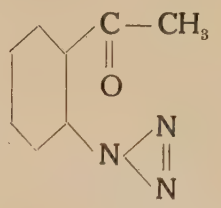
2. Die Umwandlung in Methyl-anthranil.

Die Entstehung von Methyl-anthranil aus Methyl-phentriazinoxyd durch Verkochen mit Wasser scheint auf den ersten Blick ein außerordentlich einfacher Vorgang zu sein. Es lag sogar nahe, diese Bildung zugunsten der Triazin-oxyd-Formel und unserer Ansicht über die Konfiguration des Amino-acetophenon-oxims anzuführen. Denn aus der Formel des Methyl-phentriazin-oxyds

entsteht diejenige des Methyl-anthranils durch Abspaltung der beiden Diazo-Stickstoff-Atome (XXIV—XXV).

Die Reaktion verläuft jedoch unerwarteterweise nicht nach diesem Schema. Vielmehr bildet sich unter Öffnung des Ringes zunächst ein Zwischenglied, das o-Azido-acetophenon (XXXVIII), das erst seinerseits Stickstoff abspaltet und in An-

XXXVIII



thranil übergeht. Der Vorgang wurde zuerst von E. Bamberger[43]) an den „Indiazonoximen" beobachtet. Aus diesen Verbindungen werden beim Kochen mit verdünnten Laugen oder auch bloß mit Wasser farblose Verbindungen von niederem Schmelzpunkt erhalten (Azidobenzaldehyd schmilzt bei 37,5°), die dem Wasserdampf, mit dem sie leicht flüchtig sind, einen stechenden Geruch verleihen. Wird Azidobenzaldehyd[44]) erhitzt oder längere Zeit mit Natronlauge von mittlerer Konzentration gekocht, so geht er unter Stickstoff-Entwicklung in Anthranil über.

Dieselben Verhältnisse finden wir beim Methyl-phentriazinoxyd wieder. Beim Kochen mit Wasser oder auch schon bei der Einwirkung verdünnter Säuren und Laugen bei Zimmertemperatur entsteht daraus Azido-acetophenon. Die Verbindung ist jedoch ziemlich unbeständig und beginnt schon unter den Bedingungen ihrer Entstehung Stickstoff abzuspalten und in Anthranil überzugehen.

Das durch die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern gewonnene gelbe Öl läßt sich in einer guten Kältemischung zum Erstarren bringen. Die eisblumenartigen Kristalle

[43]) **J. pr. 58,** 349 (1898). **B. 34,** 1317, 1322, 1330 (1901).
[44]) **B. 34,** 3874 (1901).

schmelzen zwischen 15° und 20°. Wird die Umlagerung bei höherer Temperatur vorgenommen, so entsteht schon so viel Methylanthranil, daß ein Erstarren nicht mehr eintritt.

Analysiert wurde das Azidoacetophenon in Form seines in Alkohol sehr schwer löslichen 2·4-Dinitro-phenylhydrazons, das auch den Nachweis von recht geringen Mengen gestattet.

Eigentümliche, nicht ganz aufgeklärte Verhältnisse liegen bei den Quecksilberchlorid-Doppelsalzen des Methyl-anthranils und des Acidoacetophenons vor. Das Doppelsalz mit Methylanthranil schmilzt bei 167°[45]), dasjenige des Azidoacetophenons offenbar in der Gegend von 100°, aber nicht vollständig, da stets eine größere oder kleiner Menge Methyl-anthranil darin vorhanden ist; es wird bei 120° unter Gasentwicklung wieder fest, um bei 160° — 165° von neuem zu schmelzen. Diese Beobachtung ist wohl so zu deuten, daß die Quecksilberverbindung des Azido-acetophenons sich bei 120° in diejenige des Methylanthranils verwandelt. Beim Aufbewahren scheint dieselbe Umwandlung aufzutreten. Die Kristalle überziehen sich mit einem dichten Pelz weißer Nädelchen, während der Schmelzpunkt beträchtlich steigt, aber sehr unscharf wird.

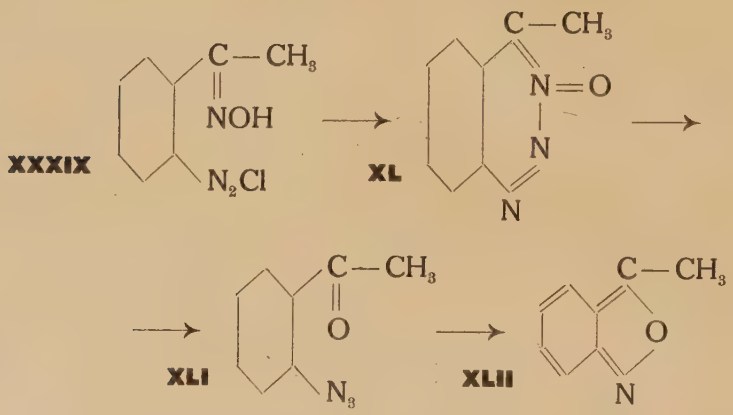
Im Gegensatz hierzu schien folgender Befund zu stehen: Bei den Versuchen mit Phosphorpentachlorid wurde ein Öl erhalten, das eine Quecksilberchlorid-Doppelverbindung vom Schmelzpunkt 130° lieferte, die sich aus Benzol unverändert umkristallisieren ließ. Die Vermutung, eine neue Substanz aufgefunden zu haben, bestätigte sich nicht; denn das Öl lieferte mit Dinitro-phenylhydrazin eine beträchtliche Menge des für die Anwesenheit von Azido-acetophenon charakteristischen Hydrazons. Als das Öl mehrere Stunden mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht und dabei von Zeit zu Zeit auf seine Beschaffenheit untersucht wurde, nahm die daraus fällbare Menge an Hydrazon immer mehr ab, so daß nach sieben Stunden nur noch eine ganz geringe Trübung auftrat. Die Quecksilberchlorid-Verbindung des auf diese Weise entstandenen Methyl-anthranils schmolz unscharf bei 160°.

---

[45]) **B. 26,** 1616 (1893).

Wir glauben daraus schließen zu dürfen, daß die in einem bestimmten Verhältnis gemischten Quecksilber-Verbindungen des Methyl-anthranils und des Azido-acetophenons miteinander ein Doppelsalz vom Schmelzpunkt 130° bilden.

Das anfangs aus theoretischen Gründen aufgestellte Schema XXII—XXV der v. Auwers-Allardtschen Reaktion ist also in die Formel-Reihe XXXIX—XLII umzuändern. Die Wanderung des Sauerstoff-Atoms vom Stickstoff an den Kohlenstoff ist zwar schwer vorstellbar; aber es wird nicht leicht sein, eine Formulierung zu finden, die die Vorgänge besser versinnbildlicht.



3. Die wahre Konstitution des „Indiazonoxims".

Daß unser Methyl-β-Phentriazinoxyd das Homologe der beim Diazotieren von Amino-benzaldoxim in konzentrierter Salzsäure erhaltenen Verbindung ist, bedarf nach dem Vorausgehenden keiner weiteren Begründung. Verbindungen, die ein so analoges Verhalten zur Schau tragen, wie es die leichte Umlagerung in Azidokörper darstellt, können keine verschiedene Struktur aufweisen.

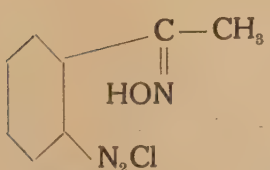
Es ist hier noch zu erwähnen, daß wir das „Indiazonoxim" auch mit verdünnter Schwefelsäure behandelt haben. Es entsteht dabei gleichfalls Azido-benzaldehyd. Damit steht im Widerspruch, daß

E. Bamberger und M. Weiler[46]) aus 5·7·Dimethyl-„indiazonoxim" durch Erwärmen mit Schwefelsäure neben Hydroxylamin Dimethyl-salizylaldehyd und Dimethylamino-benzaldehyd erhalten haben wollen. Sie führen diese Tatsache als Bestätigung der Indiazon-oxim-Formel an. Allein diese Angabe steht im Widerspruch zu allen anderen Beobachtungen; auch greift E. Bamberger nie wieder darauf zurück, so daß dieser Reaktionsverlauf einigermaßen zweifelhaft erscheint.

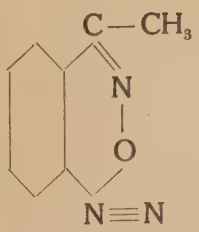
Es ist also gewiß, daß die Indiazon-oxime nicht existieren. Statt dessen wird die interessante Klasse der β-Phentriazine, von der erst wenige Vertreter wie das Benzazimid bekannt sind, um die β-Phentriazinoxyde bereichert.

Zusammenfassung.

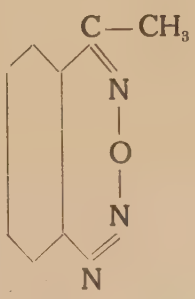
Wenn unsere Untersuchungen auch das Ziel, das ihnen gesetzt war, nicht vollkommen erreicht haben, indem die Konstitution des Methyl-β-phentriazin-oxyds nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte, so geht doch mit größter Wahrscheinlichkeit daraus hervor, daß die eingangs aus theoretischen Gründen abgeleitete Konfiguration des o-Amino-acetophenon-oxims richtig ist. Von der syn-Amino-phenyl-Form (XLIII) ausgehend, müßte man zu Formel XLIV oder allenfalls XLV für das Diazotierungsprodukt gelangen. Formel XLIV verlangt jedoch, daß daraus beim Verkochen unter Abspaltung zweier Stickstoffatome Methyl-indoxazen entstehe. Das gleiche würde für Formel XLV gelten, der überdies als einer Siebenring-Formel mit vier Hetero-Atomen wenig Wahrscheinlichkeit zukommt.



XLIII



XLIV



XLV

[46]) J. pr. 58, 351 (1898).

In völliger Übereinstimmung mit unserer Auffassung steht die Bildung des β-Phentriazin-oxyds aus o-Amino-benzaldoxim. Wir müssen dieses Oxim ebenso wie dasjenige des Aminoacetophenons für die anti-Amino-phenyl-Form halten. Denn die Nitrilbildung, die ja, wie J. Meisenheimer und U. v. Kummer[47]) sowie O. Brady und G. Bishop[48]) gezeigt haben, ebenfalls in trans-Richtung verläuft, geht nur äußerst schwierig vor sich[49]).

Es mag hier erwähnt werden, daß im hiesigen Institut auch die Diazotierung der beiden o-Amino-benzophenon-oxime durchgeführt worden ist. Diese verhalten sich genau so, wie das Resultat unserer Versuche es fordert. Das [syn-Phenyl]-Amino-benzophenon-oxim liefert eine Verbindung, die der unseren analog ist und sich in das Phenyl-anthranil umwandeln läßt. Das Isomere läßt sich nur dann nach F. v. Meyenburg[50]) in das Phenyl-indoxazen überführen, wenn die Diazo-Lösung, entsprechend der Vorschrift, augenblicklich verkocht wird. Läßt man sie jedoch einige Zeit stehen, so tritt Umlagerung in das Phenyl-β-phentriazin-oxyd ein und beim Verkochen resultiert ebenfalls Phenylanthranil. Man sieht also, daß die Neigung zu der im Phentriazinoxyd vorliegenden Atomverkettung nicht allzu gering ist.

Es wäre nur noch zu hoffen, daß das gegen Säuren viel unempfindlichere Phenyl-phentriazin-oxyd sich bei der Reduktion in die sauerstoffreie Ringbase überführen ließe und so das fehlende Glied in unserer Beweiskette ergänzt würde.

---

[47]) **A. 446,** 209 (1926).
[48]) **Soc. 127,** 1357 (1925).
[49]) **S. Gabriel, B. 36,** 803 (1903).
[50]) **B. 26,** 1657 (1893).

Beschreibung der Versuche.

Diazotierung des o-Amino-acetophenon-oxims.

Nach K. v. Auwers[51]) werden 3 g o-Aminoacetophenon-oxim in 100 ccm ½-normaler Salzsäure gelöst und bei 0° eine Lösung von 1,5 g Natriumnitrit rasch dazugegossen. Die Lösung färbt sich dabei gelb, und nach wenigen Augenblicken beginnt sich das Reaktionsprodukt in Form eines hellgelben Pulvers auszuscheiden. Nach einigen Minuten wird abgesaugt, sehr gut ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Das gelb gefärbte Filtrat beginnt schon nach kurzer Zeit, auch bei 0°, sich zu trüben unter Bildung eines Öls, das sich nach dem Destillieren mit Wasserdampf auf Grund des bei 167° schmelzenden Quecksilberchlorid-Doppelsalzes als Methyl-Anthranil erweist.

Das Reaktionsprodukt, 2,7 g, schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Es ist in Äther schwer löslich, leichter in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Chloroform und Aceton, am leichtesten in Eisessig. Es kristallisiert sehr schön, aus Alkohol in fast roten, briefkuvertförmigen Blättern, aus Benzol in derben Kristallen von dachziegelförmigem Bau. Die Farbe kann sich bis zu dunkelrotbraun vertiefen, wenn die Substanz langsam am Licht auskristallisiert. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt der reinen Verbindung liegt zwischen 185° und 188°.

0.1489 g Sbst.: 0.3252 g CO_2, 0.0604 H_2O. — 0.1387 g Sbst.: 31,2 ccm trockn. N. (20°, 741 mm)

$C_8H_7ON_3$ (161,1). Ber. C 59.61, H 4.37, N 26.09. Gef. C 59.58, H 4.53, N 26.15.

---

[51]) **B. 57,** 466 (1924).

Verdünnte Säuren und Alkalien bewirken schon in der Kälte rasche Zersetzung, nicht dagegen Ammoniak und Essigsäure. Konzentrierte Mineralsäuren lösen fast farblos ohne Gasentwicklung; Äther bewirkt in dieser Lösung keine Fällung. Beim Sättigen einer konzentrierten Lösung in Chloroform mit Salzsäuregas fallen rosagefärbte Kriställchen aus, die an der Luft unter Farbenumschlag, offenbar unter Verlust von Salzsäure, in das Ausgangsmaterial übergehen.

Im methylalkoholischem Kali ist die Verbindung spielend mit hochroter Farbe löslich. Beim Kochen und beim längeren Aufbewahren verwandelt sich das Rot in ein mißfarbenes Grün. Wird die Lösung verdünnt, so verschwindet die Farbe unter Gasentwicklung. Versuche, die Umwandlung aufzuklären, die sich beim Lösen in methylalkoholischem Kali vollzieht, führten zu zähflüssigen Ölen.

1. Das Verhalten gegen Reduktionsmittel.

Zinkstaub und Eisessig.

1 g Phentriazin-oxyd wird in 15 ccm Eisessig gelöst und bei einer Temperatur von 20° — 30° in kleinen Portionen mit Zinkstaub versetzt. Die Reaktion verläuft langsam, ohne zu völliger Entfärbung zu führen. Nach einiger Zeit wird vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert, mit Salmiaklösung und überschüssigem Ammoniak versetzt und ausgeäthert. Der dunkelgefärbte, ölige Ätherrückstand kristallisiert nach längerem Stehen im Exsikkator in langen Nadeln (0,9 g). Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt das Reaktionsprodukt bei 112°. Man erhält so 0,5 g in Form von farblosen Nadeln.

Das Reduktionsprodukt weist einen süßlichen Geruch auf, liefert ein Quecksilberchlorid-Doppelsalz, ein salzsaures Salz vom Schmelzpunkt 177° und ein Nitroso-Derivat vom Schmelzpunkt 60°. Auf Grund dieses Verhaltens wurde es als Methylindazol erkannt[52]).

[52]) **E. Fischer u. J. Tafel, A. 227,** 320 (1885).

Alkoholisches Schwefelammon [53]).

Eine Lösung von Schwefelammon in Alkohol wird hergestellt, indem man zwei Stunden lang Ammoniak in absoluten Alkohol einleitet, dann die Lösung in zwei fast gleiche Teile teilt, den größeren Teil mit Schwefelwasserstoff sättigt und beide wieder vereinigt.

Beim Kochen wirkt diese Lösung auf das Phentriazinoxyd nicht ein.

0,5 g Phentriazinoxyd werden im Bombenrohr mit 20 ccm Alkohol übergossen, 10 ccm der Schwefelammonlösung dazugegeben und das Rohr unter öfterem Umschütteln drei Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen entweicht ein beträchtlicher Überdruck. Nach dem Abgießen von einem geringen Bodensatz wird mit Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 0,4 bis 0,45 g eines übelriechenden Öls, das auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen ist. Der Geruch erinnert an Lauch und ist sehr unangenehm und anhaftend.

In ätherischer Lösung läßt sich aus dem Öl ein Pikrat gewinnen, (aus 0,4 g Öl 0,25 g Pikrat), das roh bei 170°, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 196° schmilzt. Auf Grund der Mikroanalyse und eines Vergleichpräparats erwies es sich als das Pikrat des Methyl-indazols. Es stellt ca. 30% der Gesamtausbeute dar.

4.890 mg Sbst.: 8.430 mg CO_2, 1.40 mg H_2O. — 2.270 mg Sbst.: 0.395 ccm trockn. N. (18°, 733 mm)

$C_{14}H_{11}O_7N_5$ (361.2). Ber. C 46.53, H 3.07, N 19.40. Gef. C 47.03, H 3.20, N 19.69.

Aus den Mutterlaugen dieses Pikrats kann durch Einengen und sehr langsames Kristallisieren ein anderes Prikat in rotbraunen, schön ausgebildeten Prismen gewonnen werden, das roh bei 155°, rein bei 165° schmilzt und stark schwefelhaltig ist, so daß sich seine Untersuchung erübrigte.

[53]) **E. Bamberger, A. 305,** 344 (1899).

Die verbleibenden Mutterlaugen wurden in Äther aufgenommen, durch Schütteln mit Natronlauge von überschüssiger Pikrinsäure befreit und das nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende zähe Öl mehrere Stunden mit Wasserdampf behandelt; auf diese Weise wurde ein gelbes Destillat und ein dunkler Rückstand erhalten, die beide den üblen Geruch aufwiesen und stark schwefelhaltig waren.

Hydroxylamin.

1 g Phentriazin-oxyd wird in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, und eine filtrierte Mischung von 0,14 g Natrium, gelöst in 30 ccm Alkohol, mit 0,5 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 25 ccm Alkohol zugegeben. Bei mehrstündigem Stehen verändert sich die gelbe Farbe der Lösung nicht. Man kocht 1½ Stunden am Rückflußkühler, engt auf einige ccm ein und versetzt mit Wasser. Dabei scheidet sich ein Öl ab, das nach einigem Reiben zum größten Teil in farblosen Nadeln kristallisiert. Dem Filtrat kann durch Ausäthern noch eine geringe Menge entzogen werden. Die Gesamtausbeute an Rohprodukt beträgt 0,75 g vom Schmelzpunkt 70° — 80°. Aus Benzol umkristallisiert schmilzt die Verbindung bei 106° und läßt sich durch die Mischprobe als o-Amino-acetophenonoxim (Schmelzpunkt 109°) identifizieren.

Phosphorchloride.

Aus einer großen Reihe von Versuchen seien als typische die folgenden beschrieben:

1. 0,5 g fein gepulvertes Phentriazin-oxyd werden mit 3 g Phosphorpentachlorid gemischt und einige Tropfen Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel zugegeben. Das Gemenge wird einige Stunden unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis sich das gelb-rote Kristallpulver in braune Flocken verwandelt hat. Dann wird kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, wobei in einigen Fällen das Gemisch fest bleibt, in andern sich fast vollständig verflüssigt, immer jedoch unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Zum Schluß werden die Phos-

phorchloride mit Eiswasser zersetzt. Es bleibt dabei ein dunkles Öl ungelöst, das sich leicht durch Ausschütteln mit Äther isolieren läßt. Die wässerige Lösung enthält neben Phosphorsäure und Salzsäure sehr geringe Mengen einer Base, die als Pikrat vom Schmelzpunkt 160° daraus gewonnen wurde.

Das Hauptprodukt der Reaktion, 0,45 g, zeigt einen eigenartigen, fischähnlichen Geruch, ist wasserdampfflüchtig, gibt in alkoholischer Lösung mit Dinitrophenylhydrazin eine reichliche Menge von dem roten Hydrazon des Azidoacetophenons (siehe unten) und mit Quecksilberchlorid eine seidenartige, weiße Doppelverbindung. Diese schmilzt bei 138° und läßt sich aus Benzol unverändert umkristallisieren. Wird das Öl am Rückflußkühler einige Stunden gekocht und von Zeit zu Zeit untersucht, dann zeigt es sich, daß die Fällung mit Dinitro-phenyl-hydrazin immer mehr abnimmt und nach sieben Stunden nur noch in einer schwachen Trübung besteht, während der Schmelzpunkt der Quecksilberdoppelverbindung allmählich auf 160° ansteigt.

2. 0,5 g Phentriazin-oxyd werden in einer gerade hinreichenden Menge Chloroform gelöst und so lange mit einer gesättigten Lösung von Phosphorpentachlorid in Chloroform versetzt, bis die dabei entstehende milchige Trübung sich nicht mehr vermehrt. Dann wird im Dunklen stehen gelassen, bis die Lösung sich geklärt hat, wobei sich ein gelblich-braunes Öl an der Gefäßwandung niederschlägt. Dabei tritt eine leichte Gasentwicklung auf. Die von dem Öl abgegossene Chloroformlösung enthält außer Phosphorchloriden keine nennenswerten Substanzmengen. Das Öl gibt die Reaktion des Azido-acetophenons und scheint in der Hauptsache daraus zu bestehen.

3. Wird unter denselben Bedingungen wie bei 2. mit Phosphortrichlorid gearbeitet, so ist der äußere Reaktionsverlauf ganz derselbe. Das ausgefällte Öl liefert jedoch eine Quecksilberdoppelverbindung vom Schmelzpunkt 100°, aus der sich durch sehr wenig Alkohol ein schwerer löslicher Anteil vom Schmelzpunkt 190° isolieren läßt. Die Ausbeute ist aber so schlecht, daß eine Untersuchung dieser Verbindung keinen Erfolg verspricht.

Reduktion des E. Bambergerschen „Indizon-oxims".

Herstellung des Ausgangs-Materials.

Die Diazotierung des o-Amino-benzaldoxims verläuft äußerst unglatt. Es ist erst nach vielen Versuchen unter Abänderug der Vorschrift von E. Bamberger und E. Demuth[54]) gelungen, eine geringe Menge der gewünschten Substanz herzustellen.

0,4 g Amino-benzaldoxim (die Anwendung einer größeren Menge führt zu schlechteren Resultaten) werden bei ca. — 15° mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure fein zerrieben und mit weiteren 3 ccm in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben gespült. Zu dem farblosen Kristallbrei läßt man unter kräftigem Schütteln in einer guten Kältemischung 0,25 g Natriumnitrit, gelöst in 1,5 ccm Wasser, im Lauf einer Viertelstunde zutropfen. Die Lösung färbt sich sofort gelb. Sobald die letzte Spur von Kristallnädelchen verschwunden und nur noch körniges Natriumchlorid zu sehen ist, wird rasch ein geringer Überschuß an stark übersättigten, unter 0° gekühlter Natriumacetat-Lösung eingegossen. Aus der sich klärenden Lösung beginnt nach wenigen Augenblicken das Diazotierungsprodukt als gelbes Pulver sich abzuscheiden. Es wird sofort abgesaugt und gut ausgewaschen.

Das Rohprodukt, 0,2 g bis 0,35 g, schmilzt zwischen 90° und 100° unter Zersetzung. Beim Umkristallisieren aus Benzol bleibt der Schmelzpunkt bei 110°—115°. Unter dem Mikroskop sind deutlich feine Nadeln und rundlich ausgebildete Kristalle zu unterscheiden. Eine Stickstoff-Bestimmung des Kristallgemischs ergab folgende Werte:

0.0910 g Sbst.: 22.4 ccm trockn. N (18°, 737 mm)
„Indiazonoxim": $C_7H_5ON_3$ (147.1): Ber. N 28.6. Gef. N 28.0.

Beim Umkristallisieren aus Alkohol schnellt der Schmelzpunkt auf 150°—152° empor, um bei nochmaligem Umlösen aus Benzol auf 158° — 159° (Lit. 160.5°) zu steigen. Schöne goldglänzende Nadeln. Aus insgesamt 1,2 g Rohprodukt wurden 0,25 g in reiner Form erhalten.

[54]) **B. 34,** 1330 (1901).

Reduktion.

0,2 g der Verbindung werden in 10 ccm Alkohol gelöst, Zinkstaub im Überschuß zugegeben und Eisessig zugetropft, wobei die Mischung handwarm gehalten wird. Es tritt keine völlige Entfärbung ein. Dann wird mit Soda neutralisiert und das ganze Gemisch mit Wasserdampf behandelt. Im Destillat findet sich ebenso wie im Rückstand nach dem Ausäthern eine nach wochenlangem Stehen aus der öligen Mutterlauge kristallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 130°, die in glänzenden farblosen Nädelchen an die Gefäßwandungen sublimiert. Mit der sehr geringen Menge konnte nur eine Mischprobe mit Indazol angestellt werden, die eine Depression aufwies.

Das Verhalten von Methylindazol beim Kuppeln mit Diazokörpern in alkalischer Lösung.

Es wurde nach der Vorschrift von E. Bamberger und A. v. Goldberger[55]) gearbeitet.

0,2 g Methyl-indazol werden in 6 ccm normaler Salzsäure gelöst, gleichzeitig 0,18 g o-Toluidin in 5 ccm Salzsäure mit 1,3 ccm zehnprozentiger Natriumnitritlösung diazotiert, ein Drittel der Diazo-Lösung mit der Lösung des Methyl-indazols gemischt und bei — 10° 0,5 g Natronlauge in 6 ccm H_2O sehr langsam zugetropft. Dabei fällt eine gelbe flockige Masse aus. Darauf wird der Rest des Methyl-indazols unter denselben Bedingungen zugegeben. Das bei — 10° fest erscheinende Produkt wird meist auf dem Filter ölig und zersetzt sich beim Übergießen mit Salzsäure unter Gasentwicklung. Wenn es fest erhalten wird, schmilzt es bei ca. 100° und besteht aus Methyl-indazol. Dem trüben alkalischen Filtrat kann mit Äther ein gegen 180° schmelzender brauner Stoff entzogen werden; doch läßt sich der äußerst geringen Menge wegen nicht feststellen, ob dieser die gesuchte Substanz ist.

---

[55]) **A. 305**, 343 (1899).

2. Die Umwandlung in Azido-acetophenon und Methyl-anthranil.

Ziemlich reines o-Azido-acetophenon wird erhalten, wenn man 0,2 g feingepulvertes Phentriazinoxyd mit etwas verdünnter Schwefelsäure längere Zeit stehen läßt. Die Kristalle gehen dabei in ein Öl über. Es ist aber auch eine leichte Stickstoffentwicklung zu beobachten. Durch Ausäthern erhält man 0.19 g einer leichtflüssigen, gelblichen Substanz, die nach einigem Stehen in einer guten Kältemischung eisblumenartig erstarrt und zwischen 15° und 20° schmilzt.

Ein unreines Produkt entsteht, wenn das Phentriazinoxyd nach E. Bamberger und E. Demuth[56]) mit Wasser oder Natronlauge gekocht und dampfdestilliert wird. Es tritt unter diesen Umständen eine so weitgehende Stickstoffabspaltung auf, daß das entstehende Öl nur noch ca. 30 % Azido-acetophenon enthält.

Zur Charakterisierung wurden 1,5 g eines auf diese Art erhaltenen Gemisches (die Reindarstellung wurde erst später aufgefunden) mit einer Lösung von 2,5 g 2 · 4-Dinitro-phenyl-hydrazin in 250 ccm heißem Alkohol (unter Zusatz von einigen ccm konzentrierter Salzsäure) zur Reaktion gebracht. Dabei fiel augenblicklich ein in rotbraunen, glänzenden Blättchen kristallisierendes Hydrazon, 1,2 g vom Schmelzpunkt 180°. Durch Versetzen der Mutterlauge mit Äther konnten noch weitere 0.3 g gewonnen werden.

Das Hydrazon ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, außer in Chloroform, woraus es sich verhältnismäßig leicht umkristallisieren läßt. Es schmilzt rein bei 182° bis 183° unter Zersetzung.

0.0960 g Sbst.: 0.1723 g CO_2, 0.0286 g H_2O. — 0.1350 g Sbst.: 34.4 ccm trockn. N. (743 ccm, 22,5°)

$C_{14}H_{11}O_4N_7$ (341,2). Ber. C 49.26, H 3.25, N 28.74. — Gef. C 48.95, H 3.33, N 28.78.

Beim Einengen der alkoholischen Mutterlauge fiel, kurz bevor sich das Chlorhydrat des Dinitrophenyl-hydrazins abschied, eine

[56]) **B. 34,** 1333 (1901).

Substanz in goldgelben, filzigen Nädelchen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unscharf zwischen 220° und 230° schmolzen. Zur Untersuchung reichte die geringe Menge nicht aus.

Das Azidoacetophenon liefert in alkoholischer Lösung eine Quecksilberchloridverbindung von eigenartigem Verhalten. Sie kristallisiert in weißen, verfilzten Nädelchen, die sich nur sehr schwierig umkristallisieren lassen, zwischen 100° und 110° zum Teil schmelzen, bei 120° eine lebhafte Gasentwicklung zeigen, dann anscheinend wieder fest werden, um zwischen 160° und 170° unter Schwärzung vollständig zu schmelzen. Beim Aufbewahren überziehen sich die Kristallnadeln mit einem dichten Pelz schimmelpilzähnlicher Nädelchen, wobei der Schmelzpunkt allmählich steigt, aber sehr unscharf wird. Über eine Quecksilberdoppelverbindung vom Schmelzpunkt 138° siehe S. 43.

Lebenslauf.

Am 21. Dezember 1898 bin ich, Otto Senn, in Szczakowa (Galizien) geboren als Sohn des damaligen Direktors der dortigen Zementfabrik Hermann Senn aus Zofingen (Schweiz) und seiner Frau Clara, geb. Stockmann. Bis zu meinem zehnten Jahre erhielt ich Privatunterricht im Elternhause und trat 1909 in das humanistische Gymnasium Basel ein, wo ich an Ostern 1917 die Maturitätsprüfung bestand. Die drei ersten Semester meines Studiums verbrachte ich an der Universität Basel als Student der Naturwissenschaften und ging im Herbst 1918 zum Studium der Chemie an die Universität München. Dort hielt ich mich drei Semester auf. Das Sommersemester 1920 ging mir verloren, weil ich, im Begriff nach Heidelberg überzusiedeln, trotz anfänglicher Zusage dort nicht zugelassen wurde. Weil die chemischen Universitäts-Laboratorien damals für Ausländer wegen Überfüllung gesperrt waren, war ich genötigt, mich für das W.S. 1920/21 in Tübingen als Student der Naturwissenschaften einzuschreiben. Erst im W.S. 1921/22 konnte ich endgültig zur Chemie zurückkehren. Zu Pfingsten 1922 bestand ich in Tübingen das Verbandsexamen, Ende W.S. 1923 nach längerer Krankheit das Doktorandum, worauf ich die vorliegende Arbeit in Angriff nahm, die ich im S.S. 1926 zum Abschluß brachte.